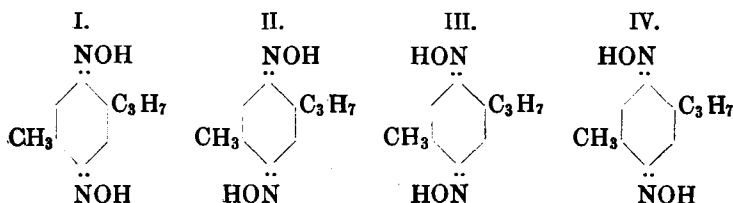


322. E. Böhm: Ueber zwei verschiedene Formen des
Diacetylthymochinondioxims.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Vor Kurzem¹⁾ hat F. Kehrman darauf hingewiesen, dass die Hantzsch-Werner'sche Theorie von dem Dioxim des Thymochinons und dessen Aethern vier raumisomere Modificationen zulässt.



In der Absicht, dieselben aufzusuchen, habe ich auf seine Veranlassung die bisher noch nicht bekannten Diacetylderivate des Thymochinondioxims untersucht.

Gut gereinigtes Thymochinondioxim wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, gut zerriebenem Natriumacetat in einem Kolben unter mässigem Erwärmen digerirt, wobei es allmählich in Lösung geht. Die völlige Lösung zeigt den Endpunkt der Reaction an. Die Flüssigkeit wird in kaltes Wasser gegossen, wobei das Diacetylderivat grob krystallinisch ausfällt. Dasselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und zur Reinigung aus Ligroïn umkrystallisirt. Hierbei scheiden sich farblose, compacte Krystallnadeln aus. Bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn zeigten sich jetzt neben den Nadeln geringe Mengen äusserst feiner, perlmutterartig glänzender Blättchen. Durch längeres Erhitzen der Ligroïnlösung konnten grössere Quantitäten dieser Blättchen erhalten werden, die jedoch stets mit dem früheren nadelförmigen Product gemengt waren. Merkwürdigerweise zeigten beide Körper denselben Schmp. 110°; derselbe bot also keinen Beweis für die chemische Verschiedenheit der beiden Formen dar. Da dieselben jedoch ganz augenscheinlich in der Art zu krystallisiren von einander verschieden sind, so kann man annehmen, dass die eine Modification sehr labiler Natur ist und sich beim Erwärmen in die andere umwandelt, weshalb man bei der Schmelzpunktbestimmung wahrscheinlich nur stets die eine vor sich hat und daher denselben Schmelzpunkt für beide findet. Und zwar scheinen die perlmutterartigen Blättchen die stabilere Form zu sein, da sich dieselben beim längeren Erwärmen einer mit dem nadelförmigen Körper bereiteten Lösung bilden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 217.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O_4$.

Procente: C 60.43, H 6.48, N 10.07.

Gefunden (Nadeln) » » 60.22, » 6.32, » 10.60.

» (Blättchen) » » 60.32, » 6.27, » 10.50.

Die Analysen beweisen also die gleiche Zusammensetzung beider Körper.

Eine nach der Raoult'schen Methode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung beider Modificationen ergab ebenfalls für beide dasselbe Moleculargewicht.

Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O_4$.

Moleculargew.: 278.

Gefunden (Nadeln): 261.5.

» (Blättchen): 264.

Es wurden nun einige Versuche angestellt, die beiden erhaltenen Modificationen in die von der Theorie verlangten noch fehlenden Formen umzulagern.

Zunächst wurde die nadelförmige Substanz im Schwefelsäurebad auf 150° , also 40° über ihren Schmelzpunkt, erhitzt. Es trat hierbei Bräunung des Körpers ein. Beim Umkrystallisiren der erhaltenen Schmelze konnten neben der unveränderten Substanz unreine, seidenartige Kryställchen von unscharfem Schmelzpunkt über 140° erhalten werden. Ihrem Aussehen und den Eigenschaften nach waren dieselben jedoch das unten angeführte noch unreine Monoacetylderivat des Thymochinondioxims.

Zweitens wurde etwas Jod zur Lösung des nadelförmigen Diacetylderivates in Ligroïn zugesetzt, um dadurch etwa eine Umlagerung in ein Isomeres zu bewirken, doch zeigten sich nach dem Erkalten die bekannten perlmutterartigen Blättchen, diesmal allerdings ganz homogen, ohne Zusatz von dem nadelförmigen Product. Es scheint demnach das Jod die Umwandlung in das blättrige Product besonders leicht zu bewirken.

Bei einem weiteren Versuch mit Jod wurde Alkohol als Lösungsmittel benutzt, in welchem sich die Substanz viel leichter als in Ligroïn löst. Es schieden sich nach dem Verdunsten der Flüssigkeit braune Krystallkrusten ab, welche nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Benzol, Toluol und endlich aus Ligroïn feine, seidenglänzende Kryställchen ergaben. Dieses neue Product erwies sich jedoch einfach als Monoacetylderivat des Thymochinondioxims, was durch die Analyse und durch sein Verhalten gegen verdünnte Natronlauge bewiesen wurde, in welcher es sich sogleich unter Salzbildung löste. Die Stickstoffbestimmung dieses Productes ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 11.87.

Gef. » » 11.60.

Die Abspaltung der einen Acetylgruppe erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass hierbei Alkohol als Lösungsmittel angewendet wurde, welcher mit dem zugesetzten Jod die Bildung von Jodwasserstoff veranlasste; letzterer wirkte verseifend auf das Acetylderivat ein. Dass die verseifende Wirkung des Jodwasserstoffes auch noch weiter ging und die zweite Acetylgruppe abspaltete, bewies das in relativ grosser Menge ausgeschiedene Dioxim des Thymochinons.

Vorstehende Untersuchung hat gezeigt, dass das Diacetylthymochinondioxim in zwei von einander verschiedenen Formen aufzutreten vermag, die leicht in einander übergehen.

Es ist jedoch nicht gelungen, einen bindenden Beweis dafür beizubringen, dass dieselben zwei von den von der Theorie verlangten vier stereoisomeren Formen sind.

Genf, Universitäts-Laboratorium, Juni 1895.

323. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Phenylcumalin und das sogenannte Dicotoïn.

(Eingegangen am 27. Juni.)

In einer im verflossenen Jahre von uns veröffentlichten Abhandlung¹⁾ sprachen wir gelegentlich die Meinung aus, dass das von Jobst und Hesse beschriebene Dicotoïn, dem dieselben die Formel $C_{24}H_{34}O_{11}$ zuerkannten, nichts anderes als ein Gemenge von Cotoïn und dem von uns in der wahren Cotorinde entdeckten Phenylcumalin sei. Kurze Zeit nun darauf bestätigte Hr. O. Hesse²⁾, unabhängig von uns, diese Annahme, indem er seine erste Formel als irrig anerkannte und das sogenannte Dicotoïn nicht als Anhydrid des Cotoïns, sondern als eine Verbindung gebildet aus Cotoïn und einem andern Körper, über dessen nähere chemische Constitution er sich noch nicht Rechenschaft zu geben vermochte, auffasste. In dieser oben erwähnten Mittheilung, die von Hrn. Hesse veröffentlicht wurde, bevor derselbe noch Kenntniss von unserer Untersuchung über das Phenylcumalin haben konnte, herrscht nun eine derartige Verwirrung, dass es ziemlich schwer ist, auch nur zu ahnen, was der Verfasser eigentlich gemeint haben könnte. Eins indessen geht mit Sicherheit hervor, dass es nämlich Hrn. Hesse gelungen ist, aus dem sogenannten Dicotoïn mit Hülfe von Petroleumäther eine Verbindung vom Schmp. 61° (reines Phenylcumalin schmilzt bei 68°), welcher er die Formel $C_{15}H_{12}O_4$ zuschreibt, zu isoliren. Alles andere

¹⁾ Diese Berichte 27, 841.

²⁾ Diese Berichte 27, 1182.